

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-217636

(43)Date of publication of application : 07.08.1992

(51)Int.Cl. C07C 31/20
B01J 23/46
B01J 31/02
C07C 29/149
// C07B 61/00

(21)Application number : 03-057031 (71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 20.03.1991 (72)Inventor : HARA YOSHINORI
NISHIMURA SUGIO
INAGAKI HIROKO

(30)Priority

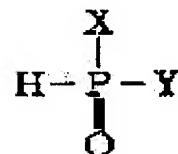
Priority number : 02269905 Priority date : 08.10.1990 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF 1,4-BUTANEDIOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain 1,4-butanediol under a mild condition in high yield by hydrogenating succinic acid (anhydride) or γ -butyrolactone by using a specific ruthenium-based catalyst.

CONSTITUTION: Ruthenium or a phosphorus compound shown by the formula (X and Y are alkyl or aryl) such as diphenylphosphine oxide is used as a catalyst and succinic acid, succinic anhydride or γ -butyrolactone is hydrogenated at 50-250°C, preferably 100-200°C under 0.1-200kg/cm², preferably 1-150kg/cm² hydrogen pressure. The amount of the phosphorus compound shown by the formula used is 0.01-1000mol, preferably 0.1-100mol based on 1mol ruthenium.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-217636

(43) 公開日 平成4年(1992)8月7日

(51) Int.Cl. ^b	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 31/20		B 6958-4H		
B 01 J 23/46	301			
	31/02			
C 07 C 29/149				
// C 07 B 61/00	300			

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

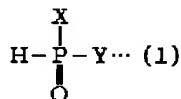
(21) 出願番号	特願平3-57031	(71) 出願人	000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月20日	(72) 発明者	原 善則 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平2-269905	(72) 発明者	西村 杉雄 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
(32) 優先日	平2(1990)10月8日	(72) 発明者	稻垣 裕子 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(74) 代理人	弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 1, 4-ブタンジオールの製造法

(57) 【要約】

【構成】 無水コハク酸、コハク酸又は γ -ブチロラクトンを触媒の存在下で水素化することにより1, 4-ブタンジオールを製造する方法において、触媒としてルテニウム及び次的一般式(1)で表わされるリン化合物

【化1】



(式中X、Yはアルキル基またはアリール基を示す) からなるルテニウム系触媒を使用し、液相で水素化反応を行なうことを特徴とする1, 4-ブタンジオールの製造法。

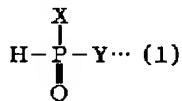
【効果】 1, 4-ブタンジオールを温和な条件下で高収率に製造することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無水コハク酸、コハク酸又は γ -ブチロラクトンを触媒の存在下で水素化することにより1, 4-ブタンジオールを製造する方法において、触媒としてルテニウム及び次の一般式(1)

【化1】



(式中X、Yはアルキル基又はアリール基を示す)で表されるリン化合物からなるルテニウム系触媒を使用し、液相で水素化反応を行なうことを特徴とする1, 4-ブタンジオールの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は1, 4-ブタンジオールの製造法に関するものである。詳しくは、無水コハク酸、コハク酸又は γ -ブチロラクトンから1, 4-ブタンジオールを製造する方法の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】1, 4-ブタンジオールはポリブチレンテフタレートやポリウレタン等の製造用原料として有用であり、従来、無水コハク酸、コハク酸又は γ -ブチロラクトンを水素化して1, 4-ブタンジオールを製造する方法について多数の提案がなされている。例えば銅-クロム系触媒(特開昭50-20995号公報、特開昭62-155231号公報)、銅-亜鉛系触媒(米国特許第4048196号明細書、特開平2-25434号公報)、銅-モリブデン系触媒(特開昭54-32191号公報)、ニッケル系触媒(米国特許第3370067号明細書)及びルテニウム酸化物系触媒(特開昭57-109736号公報)等の固体触媒を使用して、固定床又は懸濁相により水素化反応を行なう方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような触媒を使用する従来の方法は、反応条件が苛酷である上、活性及び選択性の点で充分満足し得る水準にあるとは言い難いものであった。そこで本発明者等はさきに、ルテニウム及び有機ホスフィンを含有するルテニウム系触媒を使用し、液相において水素化する方法を提案した(特開平1-290640号公報)。この方法によれば、温和な条件下で水素化反応を行なうことができるが、反応活性の点でおなじく充満し得るものではなく、一層の改良が望まれていた。また、この方法で活性促進剤としてアンモニウムヘキサフルオロホスフェートを添加すると活性の向上は認められるものの、反応器材質の腐食や、反応系に存在する水による活性促進剤の変質等の問題があった。

10

2

【0004】本発明は、上記従来法による問題点を解決し、温和な条件下において、無水コハク酸、コハク酸又は γ -ブチロラクトンを水素化することにより、優れた収率で効率よく1, 4-ブタンジオールを製造する方法を提供することを目的とするものである。

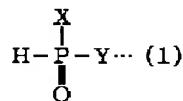
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成するために検討を重ねた結果、無水コハク酸、コハク酸又は γ -ブチロラクトンを液相において水素化して1, 4-ブタンジオールを製造する際に、特定の成分からなるルテニウム系触媒を使用するときは、極めて温和な条件下で収率よく目的物が得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明の要旨は、無水コハク酸、コハク酸又は γ -ブチロラクトンを触媒の存在下で水素化することにより1, 4-ブタンジオールを製造する方法において、触媒としてルテニウム及び次の一般式(1)

20

【0006】

【化2】



30

【0007】

(式中X、Yはアルキル基又はアリール基を示す)で表されるリン化合物からなるルテニウム系触媒を使用し、液相で水素化反応を行なうことを特徴とする1, 4-ブタンジオールの製造法に存する。以下に本発明を詳細に説明する。

40

【0008】本発明の原料物質である無水コハク酸、コハク酸又は γ -ブチロラクトンは、夫々単独あるいは混合物として用いられる。中でも好ましいのは、 γ -ブチロラクトン単独、又は γ -ブチロラクトンと無水コハク酸の混合物である。なお、無水コハク酸を原料とした場合は、これが水素化されて γ -ブチロラクトンが生成する際に、副生する水により無水コハク酸の一部が反応系でコハク酸になっているものと考えられる。本発明において、以下に示す(イ)及び(ロ)からなる触媒成分を使用するものである。

50

【0009】(イ)ルテニウム:

本発明におけるルテニウム系触媒を構成するルテニウムとしては、金属ルテニウム及びルテニウム化合物の何れも使用することができる。ルテニウム化合物としては、ルテニウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩又は錯化合物が使用され、具体的には例えば、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム、二水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、ルテニウムアセチルアセトナート、ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウム、テトラカルボニルルテニウム酸カリウム、

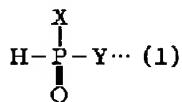
3

ペントカルボニルルテニウム、シクロペンタジエニルジカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ビス(トリー-*n*-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルテトラルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。これ等の金属ルテニウム及びルテニウム化合物の使用量は、通常反応溶液1リットル中のルテニウムとして0.0001~100ミリモル程度、好ましくは0.001~10ミリモルである。

【0010】(口)一般式(1)で表わされるリン化合物:

【0011】

【化3】



【0012】

(式中X、Yはアルキル基またはアリール基を示す)本発明においては、触媒成分として一般式(1)のリン化合物を使用することが必須の要件である。該化合物は、主触媒であるルテニウムの電子状態を制御したり、ルテニウムの活性状態を安定化するのに寄与するものと考えられる。これによって、触媒の主構成成分であるルテニウムの長所を活かして温和な条件下で水素化反応を行なせると共に、特に触媒活性の向上を図ることができる。一般式(1)のリン化合物は、第2級有機ホスフィンオキサイドの構造を有した特徴を有する。このようなリン化合物の具体例としては、X、Yが、通常炭素数1から15までのアルキル基またはアリール基であり、例えば、ジフェニルホスフィンオキシド、ジブチルホスフィンオキシド、フェニルトリルホスフィンオキシド、ジ(p-トリフルオロエニル)ホスフィンオキシド、ジオクチルホスフィンオキシドエニル、p-クロロエニルホスフィンオキシド等が挙げられる。このような一般式(1)のリン化合物の使用量は、ルテニウム1モルに対して、通常0.01~1000モル、好ましくは0.1~100モルの範囲である。

【0013】また、場合によっては(イ)ルテニウム及び(ロ)一般式(1)で表わされるリン化合物に加えて有機ホスフィンを加えてもよい。有機ホスフィンの具体例としては、トリー-*n*-オクチルホスフィン、トリー-*n*-ホスフィン、ジメチル-*n*-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリシクロヘキシルホスフィンのようなトリシクロアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン類、

10

20

30

40

50

4

ジメチルフェニルホスフィンのようなアルキルアリールホスフィン類、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンのような多官能性ホスフィン等が挙げられる。有機ホスフィンの使用量は、通常ルテニウム1モルに対して0.1~1000モル、好ましくは1~100モルである。

【0014】本発明の方法は均一液相において行なわれ、この際反応原料または反応生成物を溶媒として使用することができるが、他の溶媒を使用することもできる。このような溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類:アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類:メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、*n*-オクタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類:ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トルイル酸等のカルボン酸類:酢酸メチル、酢酸-*n*-ブチル、安息香酸ベンジル等のエステル類:ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素;*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、フェニルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素;ジクロロメタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハログン化炭化水素;ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化炭化水素;N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のカルボン酸アミド;ヘキサメチル磷酸トリアミド、N,N,N',N'-テトラエチルスルファミド等のその他のアミド類;N,N'-ジメチルイミダゾリドン、N,ルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類;ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類;テトラグライム、1,8-クラウン-6等のポリエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類;ジメチルカルボネート、エチレンカルボネート等の炭酸エステル類である。

【0015】本発明の方法により水素化反応を行なうには、反応容器に、無水コハク酸、コハク酸又は γ -ブチロラクトン、前記の触媒成分及び所望により溶媒を装入し、これに水素を導入する。水素は、空素あるいは二酸化炭素等の反応に不活性なガスで希釈されたものであつてもよい。反応温度は通常50~250°C、好ましくは100~200°Cである。工業的に実施する場合の反応系の水素圧は通常0.1~200kg/cm²、好ましくは1~150kg/cm²である。反応は回分方式及び連続方式の何れでも実施することができ、回分方式の場合の所要反応時間は通常1~20時間である。

【0016】なお、無水コハク酸又はコハク酸を原料とする場合は、反応の進行に伴って水が副生するが、ストリッピング等の反応方式により、例えば反応系に水素を

5

連続的に流通させることによって、副生する水を反応系外に除去しながら反応を実施すれば一層高い反応活性が達成できる。反応終了後、反応生成液から蒸留、抽出等の通常の分離手段により、目的物である1, 4-ブタンジオールを得ることができる。蒸留残渣は触媒成分として反応系に循環することができる。

【0017】

【実施例】以下本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

【0018】実施例1

70mlのスピナー攪拌ミクロオートクレーブに、ルテニウムアセチルアセトナート0.1ミリモル、ジフェニルホスフィンオキシド1.0ミリモル、トリオクチルホスフィン1.0ミリモル、 γ -ブチロラクトン30.0ミリモル、無水コハク酸30.0ミリモル及びm-キシレン14mlを仕込み、オートクレーブ内を窒素ガスで置換し室温にて水素ガスを50kg/cm²圧入後、200°Cで3時間水素化反応を行なった。反応終了後、ガスクロマトグラフィーにより反応生成物を分析したところ、1, 4-ブタンジオールの生成量は15.5ミリモルであった。なお、2.6ミリモルのテトラヒドロフラン及び3.1ミリモルのn-ブタノールの副生が認められた。

【0019】実施例2

実施例1において用いたm-キシレンの代りに、溶媒としてn-オクタノール14mlを使用し、その他は実施例1と同様の操作を行なったところ、1, 4-ブタンジオールの生成量は15.0ミリモルであった。なお、テトラヒドロフラン及びn-ブタノールの副生量は、夫々1.9ミリモル及び3.9ミリモルであった。

【0020】実施例3

実施例1においてトリオクチルホスフィンを0.5ミリモルを更に使用した以外は実施例1と同様の操作を行つ

6

たところ、1, 4-ブタンジオールの生成量は20.8ミリモルであった。なお、テトラヒドロフランの副生量は1.9ミリモルであり、n-ブタノールの副生は認められなかった。

【0021】実施例4

70mlのスピナー攪拌ミクロオートクレーブにルテニウムアセチルアセトナート0.1ミリモル、ジフェニルホスフィンオキシド1.0ミリモル、トリオクチルホスフィン1.0ミリモル、 γ -ブチロラクトン30.0ミリモル、無水コハク酸30.0ミリモル及びm-キシレン14mlを仕込み、オートクレーブ内を窒素で置換し室温で水素ガスを70kg/cm²圧入後、210°Cで6時間水素化反応を行なった。反応液を分析したところ、1, 4-ブタンジオール20.5ミリモル、テトラヒドロフラン4.6ミリモル、 γ -ブチロラクトン33.8ミリモルが確認された。

【0022】比較例1

実施例1において用いたジフェニルホスフィンオキシドの代りに、トリオクチルホスフィンを0.5ミリモルを使用し、その他は実施例1と同様の操作を行なったところ、1, 4-ブタンジオールの生成量は10.5ミリモルであった。なお、テトラヒドロフランの副生量は0.7ミリモルであり、n-ブタノールの副生は認められなかった。

【0023】

【発明の効果】本発明方法によれば、無水コハク酸、コハク酸又は γ -ブチロラクトンを水素化して1, 4-ブタンジオールを製造するに際し、前記(イ)及び(ロ)からなるルテニウム系触媒を使用し均一液相系で反応を行なうことにより、従来法に比し温和な条件の下に高い収率で目的物を製造することができ、その実用上の価値は大きい。